

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    6 月    2 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 5 7 3 9 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 1 5 7 3 9 7 ]

出      願      人                      富 士 通 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月    6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 1 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 0340683

【提出日】 平成15年 6月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/26  
H01L 21/027

【発明の名称】 半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

    【氏名】 乙黒 昭彦

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

    【氏名】 武智 敏

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

    【氏名】 出口 貴敏

【特許出願人】

    【識別番号】 000005223

    【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100107515

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 廣田 浩一

    【電話番号】 03-5304-1471

**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-190666**【出願日】** 平成14年 6月28日**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-245798**【出願日】** 平成14年 8月26日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 124292**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0115800**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、前記パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 以上であり、前記内層の消光係数  $k$  が 0.12 以上であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 内層の消光係数  $k$  が 0.12～0.28 である請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 内層の厚みが 0.08～0.12  $\mu\text{m}$  である請求項 1 から 2 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

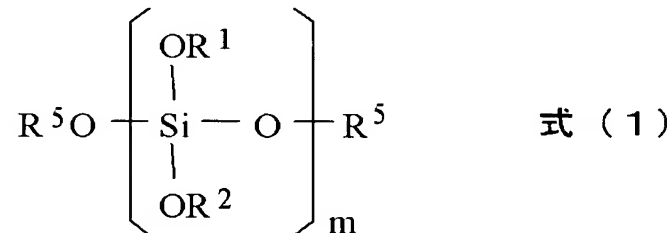
【請求項 4】 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、該パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 未満であり、前記内層の消光係数  $k$  が 0.18 以上であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 内層の消光係数  $k$  が 0.28～0.45 である請求項 4 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 内層の厚みが 0.08～0.10  $\mu\text{m}$  である請求項 4 から 5 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 内層が下記式 (1) で表されるポリシロキサン化合物で形成された請求項 1 から 6 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【化 1】

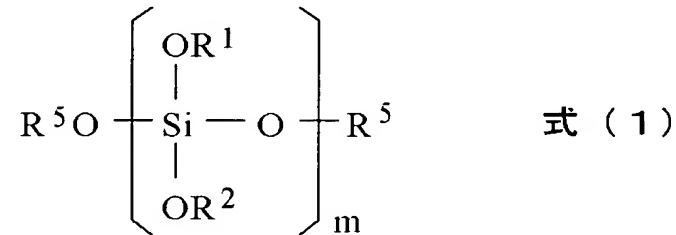


前記式 (1) 中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、水素原子又は光吸収性基を表し、一分子中、全部が該光吸収性基であってもよいし、一部が該光吸収性基であってもよい。

R<sup>5</sup> は、水素原子又は置換基を表す。m は、重合度を表す。

【請求項 8】 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、前記パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、前記内層が下記式（1）で表されるポリシロキサン化合物で形成されたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【化 2】



前記式（1）中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、水素原子又は光吸収性基を表し、一分子中、全部が該光吸収性基であってもよいし、一部が該光吸収性基であってもよい。R<sup>5</sup> は、水素原子又は置換基を表す。m は、重合度を表す。

【請求項 9】 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、該パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、該最内層が、前記基板上に最内層形成用組成物を塗布し 300℃ 以上でベークして形成されることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 最内層形成用組成物が添加剤を含有してなり、300℃ 以上でベークされると、該添加剤が最内層から実質的に除去される請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置における配線パターン等の形成に好適な半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近時、高集積化、高速化等の観点から半導体集積回路の製造に当たっては、配

線の微細化、多層化等が進められている。該半導体装置においては、微細化による配線抵抗の増加防止のため、配線が高アスペクト比化する傾向にある。高アスペクト比な配線が多層化されると、基板上の段差が大きくなる。しかしながら、このような大きな段差を有する基板の場合、微細なレジストパターンを形成することができない。

#### 【0003】

そこで、大きな段差を有する基板上に微細なレジストパターンを形成可能な三層レジスト法が開示されている（例えば、非特許文献1参照）。該三層レジスト法においては、まず、基板に形成された被加工物上に熱硬化性樹脂が塗布・硬化されて最内層（下層）が形成される。該基板上における段差が該最内層（下層）により平坦化される。次に、該最内層（下層）上に、酸素プラズマエッチング耐性を示すSi含有材料による内層（中間層）が形成される。次に、該内層（中間層）上に感光性樹脂が塗布されて表層（上層）が形成される。該表層（上層）が露光、現像等されてパターン化される。次に、該表層（上層）のパターンをマスクとしてエッチング処理により前記内層（中間層）がパターンニングされる。次に、該内層（中間層）のパターンをマスクとしてエッチング処理により前記最内層（下層）がパターンニングされる。その結果、高アスペクト比の三層レジストパターンが得られる。そして、この三層レジストパターンをマスクとしてエッチング処理により前記基板上の被加工物がパターンニングされ、所望の配線パターンが形成される。この三層レジスト法においては、比較的厚く形成した前記最内層（下層）上に形成された内層（中間層）上に前記表層（上層）としての感光性樹脂層のパターンニングを行うため、該パターンニングの際に前記基板上の段差の影響を受けることがなく、寸法変動なしに高アスペクト比の微細パターンを形成することができる。

#### 【0004】

ところで、従来における前記三層レジスト法においては、前記内層（中間層）としてシリコン含有材料が使用されており、一般的にはSOG（スピノングラス）が使用されている（例えば、特許文献1参照）。該SOGは、透明材料であるため、前記表層（上層）のパターンニングの際、前記表層（上層）側から照射さ

れる光の反射率が高く、反射光の干渉の影響で前記表層（上層）のパターニングを高性能かつ精細に行うことができないという問題がある。

また、前記表層（上層）のパターニングの際に電子線を使用することもあるが、この場合には、製造コストがかかる等の問題がある（例えば、特許文献 2～3 参照）。

#### 【0005】

一方、前記表層（上層）のレジストパターンを精密に内層（中間層）に転写するためには、前記内層（中間層）を 80～150 nm 程度の薄層に形成する必要があるが、該内層（中間層）を厚く形成した場合には、前記表層（上層）がダメージを受けて形状が劣化してしまうと前記内層（中間層）までもその影響を受けて劣化してしまうという問題がある。一方、前記内層（中間層）を薄く形成した場合には、該内層（中間層）に欠陥が発生し易く、例えば、前記最内層（下層）を添加剤を含んだ樹脂で形成した場合に、前記内層（中間層）によるマスクパターンにピンホールが生じ易いという問題がある。前記ピンホールが生じた前記マスクパターンを用いて前記最内層（下層）のエッチングを行うと、形成される前記最内層（下層）のパターンに前記ピンホールに起因する欠陥が生じ、高性能かつ精細にパターニングを行うことができないという問題がある。

#### 【0006】

したがって、このような問題がなく、高アスペクト比の微細パターンを高精細かつ簡便に形成可能な半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法の提供が望まれているのが現状である。

#### 【0007】

##### 【非特許文献 1】

ジャーナル オブ バキューム サイエンス テクノロジー (Journal of vacuum Science Technology) 第 16 巻第 6 号 1620～1624 頁 (1979 年 11 月／12 月)

##### 【特許文献 1】

特開平 04-005658 号公報

##### 【特許文献 2】

特開昭 60-254034 号公報

【特許文献 3】

特開平 05-265224 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、高アスペクト比の微細パターンを高精細かつ簡便に形成可能な半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法における第一の形態は、基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、該パターン形成用積層膜が最内層（下層）、内層（中間層）及び表層（上層）を有してなり、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 以上であり、前記内層の消光係数  $k$  が 0.12 以上であることを特徴とする。該第一の形態においては、前記最内層が、光吸収性であり、前記内層も光吸収性であり低反射性であるため、表層のパターニングのために用いた露光光の反射が効果的に抑制され、反射光の多重干渉も生じない。このため、前記内層の厚みの変動による前記表層の線幅のバラツキの増大が抑制される。その結果、高アスペクト比の微細パターンが高精細かつ簡便に形成される。該微細パターンを用いて微細な配線等が加工可能であり、高品質の半導体装置が製造される。

【0010】

本発明の半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法における第二の形態は、基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、該パターン形成用積層膜が最内層（下層）、内層（中間層）及び表層（上層）を有してなり、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 未満であり、前記内層の消光係数  $k$  が 0.18 以上であることを特徴とする。該第二の形態においては、前記最内層が、光透過性であるが、前記内層が光吸収性であり低反射性であるため、



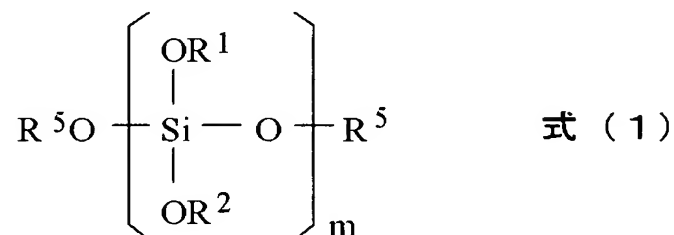
表層のパターニングのために用いた露光光の反射が効果的に抑制され、反射光の多重干渉も生じない。このため、前記内層の厚みの変動による前記表層の線幅のバラツキの増大が抑制される。その結果、高アスペクト比の微細パターンが高精細かつ簡便に形成される。該微細パターンを用いて微細な配線等が加工可能であり、高品質の半導体装置が製造される。

### 【0011】

本発明の半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法における第三の形態は、基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、該パターン形成用積層膜が、最内層（下層）、内層（中間層）及び表層（上層）を有してなり、該内層が下記式（1）で表されるポリシロキサン化合物で形成され、該式における置換基 R が光吸収性基であることを特徴とする。該第三の形態においては、前記内層が光吸収性であり低反射性であるため、表層のパターニングのために用いた露光光の反射が効果的に抑制され、反射光の多重干渉も生じない。このため、前記内層の厚みの変動による前記表層の線幅のバラツキの増大が抑制される。その結果、高アスペクト比の微細パターンが高精細かつ簡便に形成される。該微細パターンを用いて微細な配線等が加工可能であり、高品質の半導体装置が製造される。

### 【0012】

#### 【化3】



### 【0013】

本発明の半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法における第四の形態は、基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、該パターン形成用積層膜が、最内層（下層）、内層（中間層）及び表層（上層）を有してなり、該最内層が、基板上に最内層形成用組成物を塗布し 300℃

以上でベークして形成されることを特徴とする。該第四の形態においては、前記最内層が、基板上に最内層形成用組成物を塗布し 300℃以上でベークして形成されるので、該ベークの際に前記最内層形成用組成物中の溶剤成分等が略完全に消失し、該最内層上に前記内層を形成した際に該内層にピンホールが生ずることがない。その結果、高アスペクト比の微細パターンが高精細かつ簡便に形成される。該微細パターンを用いて微細な配線等が加工可能であり、高品質の半導体装置が製造される。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

(半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法)

本発明の半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法は、基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いてパターンを形成することを少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の処理等を含む。

前記パターン形成用積層膜としては、以下の第一の形態乃至第四の形態が好適に挙げられる。

#### 【0015】

前記第一の形態は、前記パターン形成用積層膜の前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 以上であり、かつ前記内層の消光係数  $k$  が 0.12 以上である形態である。

前記第二の形態は、前記パターン形成用積層膜の前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 未満であり、前記内層の消光係数  $k$  が 0.18 以上である形態である。

前記第三の形態は、前記内層を形成する材料が下記式 (1) で表されるポリシロキサン化合物であり、該式における置換基  $R$  が光吸収性基であることが必要である形態である。

前記第四の形態は、前記最内層が、基板上に最内層形成用組成物を塗布し 300℃以上でベークして形成されることが必要である形態である。

#### 【0016】

—パターン形成用積層膜—

前記パターン形成用積層膜は、表層（上層）、内層（中間層）及び最内層（下層）による 3 層構造により形成される。

## ――表層（上層）――

前記表層の材料としては、フォトリソグラフィーによりパターンニング可能であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、光露光により現像可能な感光性樹脂などが好適に挙げられる。前記感光性樹脂としては、例えば、レジスト材料として一般的に使用されているものが挙げられるが、これらの中でも、微細パターン形成の観点からは、A r Fエキシマーレーザー用レジスト、K r Fエキシマーレーザー用レジスト、I線レジストなどが好ましく、A r Fエキシマーレーザー用レジストが特に好ましい。

## 【0 0 1 7】

前記表層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0. 0 5 ～ 5. 0  $\mu$  mが好ましく、0. 1 ～ 2. 0  $\mu$  mがより好ましく、0. 1 5 ～ 1. 5  $\mu$  mが特に好ましい。

## 【0 0 1 8】

前記表層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記表層の材料を溶剤等に溶解させてなる表層形成用組成物を前記内層上に塗布し、ベーク等を行う方法、などが挙げられる。

前記塗布の方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができ、例えば、スピコート等が挙げられる。前記ベークの方法については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

## 【0 0 1 9】

前記表層のパターンニングは、フォトリソグラフィーにより行うことができ、このとき、該表層を露光させる露光光としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、該表層の材料がA r Fエキシマーレーザー用レジストである場合にはA r Fエキシマーレーザー光（波長1 9 3 n m）、該表層の材料がK r Fエキシマーレーザー用レジストである場合にはK r Fエキシマーレーザー光（波長2 4 8 n m）、該表層の材料がI線レジストである場合にはI線（波長3 6 5 n m）が好適に挙げられる。また、このとき用いるマスクパターンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記露光の後に行う現像処理としては、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜

選択することができる。

### 【0020】

—内層（中間層）—

前記内層の材料としては、前記第一の形態、前記第二の形態及び前記第四の形態の場合には、エッチング処理が可能である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、光吸収性の材料が好ましく、光吸収性基を有するポリシロキサン化合物がより好ましく、下記式（1）で表されるポリシロキサン化合物が特に好ましい。また、前記第三の形態の場合には、下記式（1）で表されるポリシロキサン化合物であることが必要である。

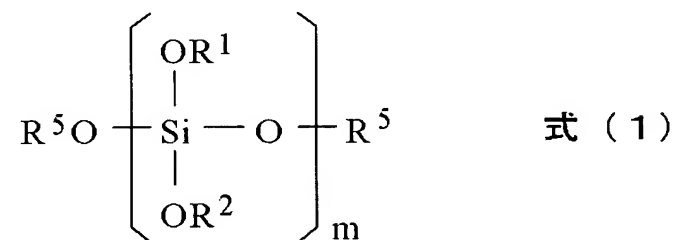
### 【0021】

なお、前記光吸収性の材料としては、例えば、芳香族性化合物などが挙げられる。

前記光吸収性基としては、光を吸収することができれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、波長190nm以上の光を吸収することができるものが好ましく、波長190～250nmの光を吸収することができるものがより好ましい。これらの例としては、芳香族基（芳香族化合物を含有してなる基を含む）などが挙げられ、具体的には、（4-ヒドロキシフェニル）メチル基などが好適に挙げられる。

### 【0022】

【化4】



### 【0023】

前記式（1）中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、水素原子又は光吸収性基を表し、一分子中、全部が該光吸収性基であってもよいし、一部が該光吸収性基であってもよい。 $\text{R}^5$  は、水素原子又は置換基を表す。 $m$  は、重合度を表す。なお、前記光吸収性

基としては、上述のものが挙げられ、芳香族基（芳香族化合物を含有してなる基を含む）から選択されるのが好ましい。

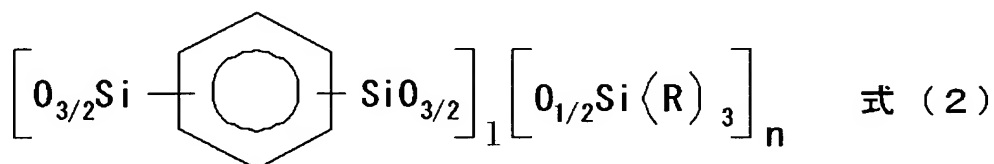
なお、前記ポリシロキサン化合物が、前記光吸収性基を有すると、反応部位が該光吸収性基でキャップされているために反応不活性であるため、前記内層は劣化せず保持安定性に優れる点で好ましい。

#### 【0024】

前記ポリシロキサン化合物の具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、下記式（2）で表される化合物、などが好適に挙げられる。該式（2）で表される化合物の中でも、シルフェニレンシロキサンの核と、該シルフェニレン核を取り囲んだトリオルガノシリル基とからなる三次元毬状構造を有してなるポリシルフェニレンシロキサンが好ましい。

#### 【0025】

#### 【化5】



#### 【0026】

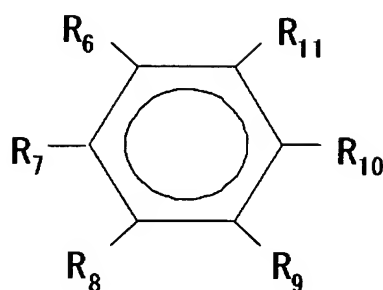
前記式（2）中、Rは、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は1価の炭化水素基を表す。1及びnは、それぞれ重合度を表し、正の整数を表す。なお、前記炭化水素基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルキル基、フェニル基などが挙げられる。

#### 【0027】

前記ポリシルフェニレンシロキサンは、目的に応じて適宜選択した方法により製造することができ、例えば、特開平4-181254号公報に記載されている方法が好ましく、具体的には、下記式（3）で表される有機珪素化合物を加水分解し、該加水分解による生成物を脱水縮重合することによって合成された合成物のシルフェニレン核の周囲の残留シラノール基がトリオルガノシリル基によって置換されることにより製造することができる。

#### 【0028】

## 【化 6】



式 (3)

## 【0029】

前記式 (3) 中、 $R_6 \sim R_{11}$  は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子、1価の炭化水素基、トリクロロシリル基、又はトリアルコキシシリル基を表す。ただし、これらの基のうち少なくとも2個は、トリクロロシリル基及びトリアルコキシシリル基から選択される。なお、前記炭化水素基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルキル基、フェニル基などが挙げられる。

## 【0030】

前記ポリシルフェニレンシロキサンの重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1,000～5,000,000が好ましい。

## 【0031】

前記内層の消光係数  $k$  としては、前記第一の形態の場合には、0.07以上であることが必要であり、0.07～0.46が好ましく、0.07～0.36がより好ましく、0.12～0.36が更に好ましく、0.12～0.28が更に好ましく、0.16～0.28が最も好ましい。また、前記第二の形態の場合には、0.18以上であることが必要であり、0.18～0.50が好ましく、0.28～0.50がより好ましく、0.28～0.45が更に好ましく、0.28～0.38が最も好ましい。また、前記第三の形態乃至前記第四の形態の場合には、前記最内層の消光係数  $k$  の値に応じて適宜選択することができるが、前記最内層の消光係数  $k$  が0.3以上であるときは0.07以上が好ましく、0.07～0.46がより好ましく、0.07～0.36が更に好ましく、0.12～0.36が更に好ましく、0.12～0.28が最も好ましい。前記最

内層の消光係数  $k$  が 0.3 未満であるときは 0.18 以上が好ましく、0.18 ~ 0.50 がより好ましく、0.28 ~ 0.50 が更に好ましく、0.28 ~ 0.45 が更により好ましく、0.28 ~ 0.38 が最も好ましい。

#### 【0032】

なお、前記パターン形成用積層膜における前記内層の消光係数  $k$  は、例えば、分光エリプソメーターによる光学定数の測定により調べることができ、このときの測定誤差は 10% 以内である。

#### 【0033】

①前記第一の形態の場合において前記内層の消光係数  $k$  が 0.07 未満であると、また、②前記第二の形態の場合において前記内層の消光係数  $k$  が 0.18 未満であると、また、③前記第三の形態乃至前記第四の形態の場合において前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 以上であるときに前記内層の消光係数  $k$  が 0.07 未満であると、あるいは、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 未満であるときに前記内層の消光係数  $k$  が 0.18 未満であると、それぞれ、該内層の厚みに関係なく反射率を低く維持することができず、前記表層を光露光・現像してパターンニングして微細パターンを形成する際に、該内層による露光光の多重干渉を効果的に抑制できず、パターン精度を向上させることができないことがある。一方、①前記第一の形態の場合において前記内層の消光係数  $k$  が 0.12 ~ 0.28 の範囲内にあると、また、②前記第二の形態の場合において前記内層の消光係数  $k$  が 0.28 ~ 0.45 の範囲内にあると、また、③前記第三の形態乃至前記第四の形態の場合において前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 以上であるときに前記内層の消光係数  $k$  が 0.12 ~ 0.28 の範囲内にあると、あるいは、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 未満であるときに前記内層の消光係数  $k$  が 0.28 ~ 0.45 の範囲内にあると、該内層の厚みに関係なく反射率を低く維持することができ、前記表層を光露光・現像してパターンニングして微細パターンを形成する際に、該内層による露光光の多重干渉を効果的に抑制でき、パターン精度を向上させることができる点で有利である。

#### 【0034】

なお、前記内層の消光係数  $k$  の値は、波長 190 nm 以上の入射光に対する値

であり、好ましくは波長 190～250 nm の入射光に対する値である。なお、入射光の波長が 190 nm 未満であると、前記内層の消光係数  $k$  の値を正確に測定することが困難なことがある。

前記入射光としては、波長が 190～250 nm であるものが好ましく、具体的には ArF レーザー光（波長 193 nm）、KrF レーザー光（波長 248 nm）が好適に挙げられ、微細パターン形成の観点からは、これらの中でも ArF レーザー光（波長 193 nm）が特に好ましい。

#### 【0035】

前記内層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記第一の形態の場合には、例えば、0.03～0.05  $\mu\text{m}$ 、0.08～0.12  $\mu\text{m}$ 、又は 0.13  $\mu\text{m}$ ～0.15  $\mu\text{m}$  が好ましい。また、前記第二の形態の場合には、例えば、0.08～0.10  $\mu\text{m}$ 、又は 0.13～0.15  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.08～0.09  $\mu\text{m}$  がより好ましい。また、前記第三の形態乃至前記第四の形態の場合には、前記最内層の消光係数  $k$  の値に応じて適宜選択することができ、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 以上であるときは、例えば、0.03～0.05  $\mu\text{m}$ 、0.08～0.12  $\mu\text{m}$ 、又は 0.13  $\mu\text{m}$ ～0.15  $\mu\text{m}$  が好ましく、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 未満であるときは、例えば、0.08～0.10  $\mu\text{m}$ 、又は 0.13～0.15  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.08～0.09  $\mu\text{m}$  がより好ましい。

#### 【0036】

前記第一の形態の場合において前記内層の厚みが 0.03～0.05  $\mu\text{m}$ 、0.08～0.12  $\mu\text{m}$ 、及び 0.13  $\mu\text{m}$ ～0.15  $\mu\text{m}$  の範囲外であると、また、前記第二の形態の場合において前記内層の厚みが 0.08～0.10  $\mu\text{m}$ 、及び 0.13～0.15  $\mu\text{m}$  の範囲外であると、また、前記第三の形態乃至前記第四の形態の場合において前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 以上であるときに前記内層の厚みが 0.03～0.05  $\mu\text{m}$ 、0.08～0.12  $\mu\text{m}$ 、及び 0.13  $\mu\text{m}$ ～0.15  $\mu\text{m}$  の範囲外であると、あるいは、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 未満であるときに前記内層の厚みが 0.08～0.10  $\mu\text{m}$ 、及び 0.13～0.15  $\mu\text{m}$  の範囲外であると、該内層の厚みに関係なく反射率を低く維持



することができず、前記表層を光露光・現像してパターンニングして微細パターンを形成する際に、該内層による露光光の多重干渉を効果的に抑制できず、パターン精度を向上させることができないことがある。一方、前記第一の形態乃至前記第四の形態の各場合において、前記内層の厚みが前記好ましい数値範囲内にあると、該内層の厚みに関係なく反射率を低く維持することができ、前記表層を光露光・現像してパターンニングして微細パターンを形成する際に、該内層による露光光の多重干渉を効果的に抑制でき、パターン精度を向上させることができる点で有利である。

#### 【0037】

前記内層の光反射率としては、2.0%以下であるのが好ましく、1.0%以下であるのがより好ましく、0.7%以下であるのが特に好ましい。

なお、前記内層の光反射率は、例えば、各層の光学定数をもとに光強度シミュレーションを行うことにより測定することができる。

#### 【0038】

前記内層の光反射率が前記好ましい数値範囲内にあると、該内層の厚みに関係なく反射率を低く維持することができ、前記表層を光露光・現像してパターンニングして微細パターンを形成する際に、該内層による露光光の多重干渉を効果的に抑制でき、パターン精度を向上させることができる点で有利である。

#### 【0039】

前記内層の厚みに対する光反射率変化( $\%/ \mu\text{m}$ )としては、50以下であるのが好ましく、30以下であるのがより好ましい。

前記内層の光反射率が前記好ましい数値範囲内にあると、該内層の厚みに関係なく反射率を低く維持することができ、前記表層を光露光・現像してパターンニングして微細パターンを形成する際に、該内層による露光光の多重干渉を効果的に抑制でき、パターン精度を向上させることができる点で有利である。

#### 【0040】

前記内層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記内層形成用材料を溶剤等に溶解させてなる内層形成用組成物を前記最内層上に塗布し、ベーク等を行う方法、などが挙げられる。

前記塗布の方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができ、例えば、スピコート等が挙げられる。

前記内層を形成する際のベーク温度としては、前記内層形成用組成物を硬化させることができる限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、300℃以上が好ましい。前記ベーク温度が300℃以上であると、パターニングの際の裾引きを防止できる点で好ましい。前記内層の材料として前記シロキサン化合物等の有機系前駆物質を用いた場合には、300℃以上でベークすることにより、不溶性の硬化膜である前記内層が形成される。

なお、本発明においては、前記内層を形成する際のベーク温度として、前記最内層を形成する際のベーク温度以下とすることが好ましい。該内層を形成する際のベーク温度が、前記最内層を形成する際のベーク温度を超えると、前記内層のベーク処理時に該内層にピンホールが生じてしまうことがあり、高アスペクト比の微細パターンを高精細かつ簡便に形成できないことがある。

#### 【0041】

前記内層のパターニングは、エッチングにより行うことができる。

前記エッチングの際に用いるガスとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、 $\text{CF}_4$  ガスなどが好適に挙げられる。また、エッチングの際の温度、圧力等の条件については、特に制限はなく、公知の条件の中から適宜選択することができる。

#### 【0042】

——最内層（下層）——

前記最内層の材料としては、前記第一の形態乃至前記第三の形態の場合には、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記内層のエッチング処理の際に用いるエッチングガスではエッチングされず、他のエッチングガスでエッチング可能な材料が好ましく、酸素プラズマでエッチング可能な材料で形成されているのがより好ましい。該最内層の材料の具体例としては、例えば、熱硬化性樹脂等のレジスト材料などが挙げられる。前記第四の形態の場合には、熱硬化性樹脂であることが必要である。

#### 【0043】

前記熱硬化性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ノボラック樹脂等が好ましい。

#### 【0 0 4 4】

前記最内層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0. 0 5 ~ 5. 0  $\mu$  m が好ましく、0. 1 ~ 2. 0  $\mu$  m がより好ましく、0. 1 5 ~ 1. 5  $\mu$  m が特に好ましい。

#### 【0 0 4 5】

前記最内層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記最内層形成用材料を溶剤等に溶解させてなる最内層形成用組成物を前記基板上に塗布し、ベーク等を行う方法、などが挙げられる。

前記塗布の方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができ、例えば、スピコート等が挙げられる。

前記最内層を形成する際のベーク温度としては、前記第一の形態乃至前記第三の場合には、前記最内層形成用組成物を硬化させることができる限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、3 0 0 °C 以上が好ましく、3 5 0 °C 以上がより好ましく、前記第四の形態の場合には、3 0 0 °C 以上であることが必要であり、3 5 0 °C 以上が好ましい。

前記ベーク温度が3 0 0 °C 未満であると、前記内層を形成する際に該内層にピンホールが生じてしまうことがあり、高アスペクト比の微細パターンを高精細かつ簡便に形成できないことがある。

#### 【0 0 4 6】

前記最内層形成用組成物は、目的に応じて適宜選択したその他の成分、例えば添加剤等を含有していてもよい。

前記添加剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、3 0 0 °C 未満で最内層から消失可能な化合物、などが好適に挙げられる。該3 0 0 °C 未満で最内層から消失可能な化合物としては、例えば、低分子化合物、低沸点化合物などが挙げられ、具体的には、界面活性剤等が挙げられる。なお、前記消失の態様としては、例えば、蒸発、揮発、などが挙げられる。

#### 【0 0 4 7】

前記最内層のパターニングは、エッチングにより行うことができる。

前記エッチングの際に用いるガスとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、酸素プラズマガスなどが好適に挙げられる。また、エッチングの際の温度、圧力等の条件については、特に制限はなく、公知の条件の中から適宜選択することができる。

#### 【0048】

前記パターン形成用積層膜は、基板上に、前記最内層と、前記内層と、前記表層とを、この順に積層することにより、例えば、前記基板上に、前記最内層形成用組成物を塗布し、ベーク等して前記最内層を形成し、該最内層上に、前記内層形成用組成物を塗布し、ベーク等して前記内層を形成し、該内層上に、前記表層形成用組成物を塗布し、ベーク等して前記表層を形成することにより得られる。具体的には、図1に示すように、基板（大きな段差を有する）上の被加工物上に最内層形成用組成物を塗布し、該最内層形成用組成物をベークして硬化させると最内層（下層）が形成される。そして、該基板上における段差が該最内層により平坦化される（図1における上から1つ目の矢印の下）。なお、該最内層形成用組成物は、該最内層の材料を溶剤に溶解させた溶液である。次に、該最内層上に、内層形成用組成物が塗布・硬化されて内層（中間層）が形成される（図1における上から2つ目の矢印の下）。なお、該内層形成用組成物は、該内層の材料を溶剤に溶解させた溶液である。次に、該内層上に表層形成用組成物が塗布されて表層（上層）が形成される（図1における上から3つ目の矢印の下）。なお、該表層形成用組成物は、該表層の材料を溶剤に溶解させた溶液である。以上により、3層構造のパターン形成用積層膜が形成される。

#### 【0049】

前記パターン形成用積層膜への微細パターンの形成は、例えば、図1に示すように、先ず、前記表層にArFエキシマーレーザー光等を用いて露光、現像等を行って、微細パターンを形成する（図1における上から4つ目の矢印の下）。このとき、前記内層は低反射性であるため、表層（上層）のパターニングのために用いた露光光の該最内層（下層）と該内層（中間層）との界面における反射が効果的に抑制され、図2に示すように、反射光の多重干渉も生じない（該内層（中

間層)の厚みによって反射光が強められたり、弱められたりしない)。このため、前記内層(中間層)の厚みの変動による前記表層の線幅のバラツキの増大が抑制される。その結果、高アスペクト比の微細パターンを高精細かつ簡便に形成することができる。

#### 【0050】

一方、前記内層が従来におけるように低反射性でないと、例えば、該内層の反射率が0である場合には、図3に示すように、反射率が0.4である場合に比し、前記最内層と前記内層との界面において反射光の多重干渉が生じてしまい、前記内層の厚みの変動による前記表層の線幅のバラツキが増大してしまう。なお、この多重干渉が生ずると、図4に示すように、前記内層の厚みにより前記反射光が強められたり、弱められたりする。

#### 【0051】

次に、図1に示すように、パターンニングされた前記表層を用いて前記内層をエッチングし、該内層のパターンニングを行う(図1における上から5つ目の矢印の下)。次に、パターンニングされた該内層を用いて前記最内層をエッチングし、該最内層のパターンニングを行う(図1における上から6つ目の矢印の下)。その結果、高アスペクト比の三層レジストパターンが得られる(図1における上から6つ目の矢印の下)。

#### 【0052】

本発明の半導体装置の製造方法においては、次に、この三層レジストパターンをマスクとしてエッチング処理を行って、前記基板上の被加工物のパターンニングを行う。その結果、所望の配線パターンが形成される。なお、前記配線パターンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記被加工物が絶縁層乃至絶縁物である場合には、ホールパターン、ダマシンパターンなどが挙げられる。

#### 【0053】

本発明の半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法によれば、高アスペクト比の微細パターンを高精細にかつ簡便に形成することができる。該微細パターンを用いれば、微細な配線等が加工可能であり、高品質の半導体集積回路(IC

）等の半導体装置を製造することができる。

#### 【0054】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

（内層の反射率シミュレーション1－最内層（下層）が光吸収性有の場合－）

最内層（下層）の材料としてのレジスト材料を、屈折率  $n = 1.4$ 、消光係数  $k = 0.72$ （光吸収性有）、厚み  $t = 0.50$ （ $\mu\text{m}$ ）、と設定した。内層（中間層）の材料を、屈折率  $n = 1.57$ 、消光係数  $k = 0.25$ 、厚み  $t = 0.11$ （ $\mu\text{m}$ ）、と設定した。表層（上層）の材料としてのレジスト材料を、屈折率  $n = 1.73$ 、消光係数  $k = 0.022$ 、厚み  $t = 0.30$ （ $\mu\text{m}$ ）、と設定した。そして、該内層における消光係数  $k$  と厚み  $t$  とをパラメーターとして、反射率をシミュレーションにより求めた。図5に示す結果の通り、消光係数  $k$  が  $0.12$  以上であると反射率  $1\%$  以下の低反射状態が得られることが判った。

#### 【0055】

（内層の反射率シミュレーション2－最内層（下層）が光吸収性無の場合－）

最内層（下層）の材料としてのレジスト材料を、屈折率  $n = 1.4$ 、消光係数  $k = 0.00$ （光吸収性有）、厚み  $t = 0.50$ （ $\mu\text{m}$ ）、と設定した。内層（中間層）の材料を、屈折率  $n = 1.57$ 、消光係数  $k = 0.28$ 、厚み  $t = 0.10$ （ $\mu\text{m}$ ）、と設定した。表層（上層）の材料としてのレジスト材料を、屈折率  $n = 1.73$ 、消光係数  $k = 0.022$ 、厚み  $t = 0.30$ （ $\mu\text{m}$ ）、と設定した。そして、該内層における消光係数  $k$  と厚み  $t$  とをパラメーターとして、反射率をシミュレーションにより求めた。図6に示す結果の通り、消光係数  $k$  が  $0.18$  以上であると反射率  $1\%$  以下の低反射状態が得られることが判った。

#### 【0056】

（実験1－パターンの形成－）

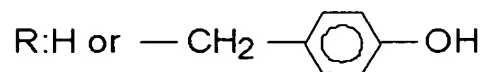
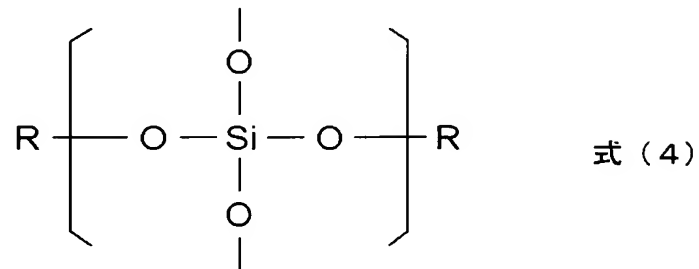
被加工基板上に最内層用レジスト（住友化学社製；PFI-37M）を厚みが  $300\text{nm}$  になるように塗布した後、 $200^\circ\text{C}$  で  $60$  秒間ベーク処理を行い、最内層（下層）を形成した。なお、該最内層（下層）の消光係数  $k$  は  $0.54$ （光

吸収性無)であった。次に、該最内層上に、内層形成用組成物を厚みが85 nm (0.085 μm) となるように塗布し、200℃で60秒間ベーク処理を行い、前記最内層上に内層(中間層)を形成した。なお、前記内層形成用組成物は、下記式(4)で表されるポリシロキサン化合物をメチルアミルケトン(MAK)に溶解させた溶液である。該内層(中間層)の消光係数kは0.36であった。

なお、前記消光係数kの値の測定誤差は10%以下である(以下の実験においても同様)。

【0057】

【化7】



\*本実施例ではH:Ph=6:4

【0058】

次に、前記内層上に表層用レジスト(住友化学工業(株)社製;PAR700)を厚みが300 nmになるように塗布した後、130℃で60秒間ベーク処理を行い、前記内層上に表層(上層)を形成した。以上により、3層構造のパターン形成用積層膜を形成した。

次に、前記表層にArFエキシマーレーザー光(193 nm)を用いて露光を行い、露光後ベーク処理を行い、現像を行って、直径150 nmのコンタクトホールを形成した。次に、CF<sub>4</sub>ガスを用いて前記内層をエッチングし、該内層のパターニングを行った後、O<sub>2</sub>プラズマガスを用いて前記最内層をエッチングし、該最内層のパターニングを行い、図7に示すような、高アスペクト比で高精細

なパターンが形成された。

### 【0059】

(実験2 —パターンの形成—)

実施例1において、最内層用レジスト(住友化学工業(株)製; PFI-37M)をアダマンチルメタクリレート、4,4-ジアジドカルコンに代え、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルアセテート(PGMEA)を用い、最内層(下層)の消光係数 $k$ を0.7から0.1(光吸収性無)に代え、前記内層(中間層)の消光係数 $k$ を0.36から0.45に代えた以外は、実施例1と同様にしたところ、実施例1と同様の精細なホールパターンが形成できた。

### 【0060】

実験1及び2より、図8に示すように、内層(中間層)が、前記式で表されるポリオルガノシロキサン化合物(光吸収性基を有する)を用いて形成された場合、該内層(中間層)が光吸収性で低反射性となり、この場合、該内層が、光吸収性基を有しないポリオルガノシロキサン(透明SOG)を用いて形成された場合に比し、パターンニング精度が向上し厚みのバラツキが小さくなった(寸法均一性が向上した)ことが明らかである。

また、前記式で表されるポリオルガノシロキサン化合物(光吸収性基を有する)は、光吸収性基を有しないポリオルガノシロキサン(透明SOG)に比し、反応部位が光吸収ユニットでキャッピングされているために反応不活性であり、その結果、図9に示すように、該内層(中間層)は保存安定性に優れることが明らかである。

### 【0061】

(実験3)

図10(a)に示すように、基板としてSiウエハ1上に、被加工物として有機膜をベークして作製された絶縁膜2を形成した。絶縁膜2上に、最内層3の材料として、ノボラック樹脂を溶剤に溶かし、更に添加剤として界面活性剤を添加した最内層形成用組成物Aを、スピン塗布法により塗布した後、200℃で60秒間プリベーク処理を行い、その後、350℃で60秒間ベーク処理を行い、絶縁膜2上に、厚み85nmの最内層3を形成した。なお、最内層3の消光係数 $k$



は 0.54 (光吸収性有) であった。

#### 【0062】

次に、図 10 (b) に示すように、最内層 3 上に、内層形成用材料として、有機前駆物質 (シロキサン A) を、スピン塗布法により、塗布した後、200℃で 60 秒間プリベーク処理を行い、その後、300℃で 60 秒間ベーク処理を行い、最内層 3 上に、厚みが 85 nm (0.085  $\mu$ m) である SOG 膜からなる内層 4 を形成した。なお、内層 4 の消光係数  $k$  は 0.36 であった。

#### 【0063】

次に、図 10 (c) に示すように、内層 4 上に、表層形成用材料として、レジスト (住友化学工業 (株) 製、レジスト AX5910) を、スピン塗布法により塗布した後、100℃で 60 秒間プリベーク処理を行い、厚みが 300 nm の表層 5 を形成した。

#### 【0064】

次に、図 10 (d) に示すように、表層 5 に、ArF エキシマーレーザー光 (193 nm) を用いて露光を行い、110℃で 60 秒間ポストベーク処理を行った後、2.38% TMAH (テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド) により現像し、開口 5 a を有するレジストマスク 5 b を形成した。

#### 【0065】

次に、図 10 (e) に示すように、レジストマスク 5 b をマスクとして、CF<sub>4</sub> ガスを用いて、内層 4 をプラズマエッチングにより、開口 4 a を有する内層マスクパターン 4 b を形成した。その後、レジストマスク 5 b を除去した。図 10 (f) に示すように、O<sub>2</sub> プラズマガスを用いて、最内層 4 をプラズマエッチングにより、開口 3 a を有する最内層マスクパターン 3 b を形成した。

#### 【0066】

最内層マスクパターン 3 b 表面に生じた窪みの数を SEM (走査型電子顕微鏡) (日立社製、S9200) により観察した。該窪みは、最内層マスクパターン 3 b を形成した後、内層マスクパターン 4 b 表面を O<sub>2</sub> プラズマガスにさらすと、前記 O<sub>2</sub> プラズマガスが内層マスクパターン 4 b をエッチングすることなく、内層マスクパターン 4 b に生じたピンホール (欠陥) 直下の最内層マスクパター

ン 3 b 表面を等方性エッチングすることにより形成される。したがって、該窪みは、前記ピンホール（欠陥）に対応するものであり、かつ、前記ピンホール（欠陥）の径より大きく形成されるため、前記 SEM 観察により容易に観察することができ、該窪みに基づいて、内層 4 に生じたピンホールの密度を算出した。なお、測定は、直径が約  $2\text{ }\mu\text{m}$  以上の窪みを計数して行った。その結果、内層 4 のピンホール（欠陥）の発生密度はウエハ当たり約 100 個であった。

#### 【0067】

##### （実験 4）

実験 3 において、最内層形成用組成物 A を、ノボラック樹脂を溶剤に溶かし、更に添加剤として界面活性剤、及び  $300^{\circ}\text{C}$  以上で最内層 3 をベーク処理すると最内層 3 から実質的に消失（除去）される添加剤を加えた最内層形成用組成物 B に代え、実験 3 と同様にしたところ、内層 4 のピンホールの発生密度はウエハ当たり約 1,000 個であった。なお、最内層 3 の消光係数  $k$  は 0.54（光吸収性有）であり、内層 4 の消光係数  $k$  は 0.36 であった。

#### 【0068】

##### （実験 5）

実験 4 において、最内層 3 を熱硬化させる際のベーク温度を  $350^{\circ}\text{C}$  から  $300^{\circ}\text{C}$  に代え、実験 4 と同様にしたところ、内層 4 のピンホール密度はウエハ当たり約 4,000 個であった。なお、最内層 3 の消光係数  $k$  は 0.54（光吸収性有）、内層 4 の消光係数  $k$  は 0.36 であった。

#### 【0069】

##### （実験 6）

実験 5 において、内層 4 を形成する際のベーク温度を  $300^{\circ}\text{C}$  から  $200^{\circ}\text{C}$  に代え、実験 5 と同様にしたところ、内層 4 のピンホール密度はウエハ当たり約 4,000 個であった。なお、最内層 3 の消光係数  $k$  は 0.54（光吸収性有）であり、内層 4 の消光係数  $k$  は 0.36 であった。

#### 【0070】

##### （実験 7）

実験 6 において、最内層 3 を熱硬化させる際のベーク温度を  $300^{\circ}\text{C}$  から  $20$

0℃に代え、実験6と同様にしたところ、内層4のピンホール密度はウエハ当たり10,000個以上であった。なお、最内層3の消光係数 $k$ は0.54（光吸収性有）であり、内層4の消光係数 $k$ は0.36であった。

#### 【0071】

実験3～7の結果を表1に示す。なお、表1において、「欠陥密度」は、ピンホールの発生密度を意味する。

【表1】

	組成物	最内層3の熱硬化の際のバーク温度	中間層4形成の際のバーク温度	ウエハ当たりの欠陥密度
実験3	A	350℃	300℃	約100個
実験4	B	350℃	300℃	約1,000個
実験5	B	300℃	300℃	約4,000個
実験6	B	300℃	200℃	約4,000個
実験7	B	200℃	200℃	10,000個以上

#### 【0072】

実験3から6の結果から、最内層3中に添加剤が存在する場合であっても、最内層3のバーク（硬化）温度が300℃以上であると、内層4のピンホールの発生が抑制されることが判る。実験4及び5の結果から、最内層3のバーク（硬化）温度を高くすると、内層4のピンホールの発生が抑制されることが判る。また、実験5及び6の結果から、ピンホールの発生は、内層4を形成する際のバーク温度に依存しないことが判る。また、実験6及び7の結果から、最内層3のバーク（硬化）温度が300℃より低いと、内層4のピンホールの発生が加速されることが判る。また、実験7の結果から、最内層3のバーク（硬化）温度が低すぎると、最内層3と内層4とのミキシングによる内層マスクパターン4bに劣化が生ずることが判る。

#### 【0073】

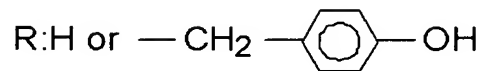
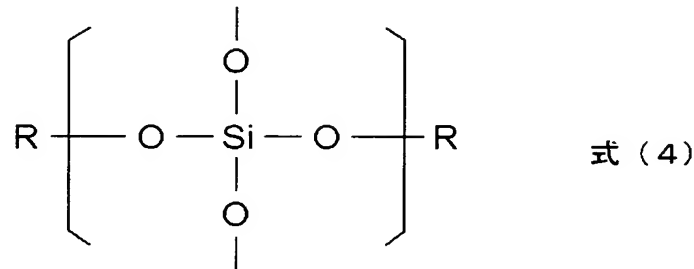
（実験8）

実験3において、内層形成用材料として有機前駆物質（シロキサンA）を、下記式（4）で表されるポリシロキサン化合物をメチルアミルケトン（MAK）に溶解させた溶液に代えた以外は、実験3と同様に行った。なお、内層4の消光係

数  $k$  は 0.36 であった。このとき、内層 4 のピンホールの発生密度は、ウエハ当たり約 10 個以下であった。

【0074】

【化 8】



\*本実施例では H:Ph=6:4

【0075】

(実験 9)

実験 4 において、内層形成用材料として有機前駆物質（シロキサン B）を、前記式（1）で表されるポリシロキサン化合物をメチルアミルケトン（MAK）に溶解させた溶液に代えた以外は、実験 4 と同様に行った。なお、内層 4 の消光係数  $k$  は 0.36 であった。このとき、内層 4 のピンホールの発生密度は、ウエハ当たり約 10 個以下であった。

【0076】

実験 8 及び 9 により、図 11 に示すように、内層 4 が前記式で表されるポリオルガノシロキサン化合物（光吸収性基を有する）を用いて形成された場合、内層 4 が光吸収性で低反射となり、この場合、内層 4 が、光吸収性基を有しないポリオルガノシロキサン（透明 SOG）に比し、パターンニング精度が向上し厚みのバラツキが小さくなった（寸法均一性が向上した）ことが明らかである。

また、前記式で表されるポリオルガノシロキサン化合物（光吸収性基を有する）は、光吸収性基を有しないポリオルガノシロキサン（透明 SOG）に比し、反

応部位が光吸収性ユニットでキャッピングされているために反応不活性であり、その結果、図 12 に示すように、内層 4 は保持安定性に優れていることが明らかである。

更に、実験 8 及び 9 の場合における内層のピンホールの発生は、最内層 3 のベーク温度を 300℃以上にしたことにより、抑制されたことが判る。

#### 【0077】

〈半導体装置の製造〉

(実験 10)

図 13 に示すように、Si 基板 11 上にゲート電極 12、ソース領域 11a 及びドレイン領域 11b を有するトランジスタを形成し、該トランジスタの表面を SiO<sub>2</sub> からなる絶縁膜 13 により被覆した。その後、ソース領域 11a 及びドレイン領域 11b へのコンタクト配線 14 を形成した。

#### 【0078】

次に、絶縁膜 13 上に、SiN エッチング停止層 15 と、Si 含有有機膜のベークにより形成した層間絶縁膜 16 と、SiN エッチング停止層 17 とを、この順に積層した。SiN エッチング停止層 17 上に、デュアルダマシンの浅い配線パターンを画定する開口 18a を有する SiN マスク 18 を形成した。

#### 【0079】

次に、実験 9 と同様の最内層形成用材料、内層形成用材料、及び表層形成用材料を用い、実験 9 と同様にして、最内層 19 (下層) と、内層 20 (中間層) と、表層 (上層) とを、この順に積層した。その後、前記表層 (上層) を露光、現像することにより、デュアルダマシンの深いビアホールの開口 21a を有するマスクパターンとしてのレジストマスク 21 を形成した。

#### 【0080】

次に、レジストマスク 21 をマスクとして用い、図 14 に示すように、内層 20 をエッチングすることにより、レジストマスク 21 の開口 21a の形状が転写された開口 20a を有する内層マスクパターン 20b を形成し、レジストマスク 21 を除去した。

次に、内層マスクパターン 20b をマスクとして用い、最内層 19 をエッチン

グすることにより、レジストマスク 21 の開口 21 a の形状が転写された開口 19 a を有する最内層マスクパターン 19 b を形成し、最内層パターン 19 b の開口 19 a の底面に表出した SiN マスク 18 と、停止層 17 とをエッチングにより除去した。

#### 【0081】

次に、内層マスクパターン 20 b 及び最内層パターン 19 b をマスクとして用い、図 15 に示すように、層間絶縁膜 16 をエッチングすることにより、層間絶縁膜 16 にレジストマスク 21 の開口 21 a により画成されるビアホール 16 a を形成した。

#### 【0082】

次に、SiN マスク 18 をマスクとして用い、図 16 に示すように、停止層 17 と、層間絶縁膜 16 とをこの順にエッチングすることにより、層間絶縁膜 16 の途中までの深さを有する開口 16 b を開設してデュアルダマシン形成用の配線パターンを形成した。その後、ビアホール 16 a の底面に表出する停止層 15 をエッチングにより除去し、コンタクト配線 14 の上面に表出するコンタクトホール 16 a と、配線パターンを画成する開口 16 b とからなるデュアルダマシン形成用の溝パターンを形成した。

次に、前記デュアルダマシン形成用の溝パターンに、常法のデュアルダマシンプロセスにより、デュアルダマシンパターン（埋込配線）を形成した。なお、該デュアルダマシンパターンの形成工程における内層マスクパターン 20 b のピンホールの発生密度は、ウエハ当たり約 10 個以下であった。

#### 【0083】

ここで、本発明の好ましい形態を付記すると、以下の通りである。

（付記 1） 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、前記パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 以上であり、前記内層の消光係数  $k$  が 0.12 以上であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

（付記 2） 内層の消光係数  $k$  が 0.12 ～ 0.28 である付記 1 に記載の半導体装置の製造方法。

(付記 3) 内層の厚みが  $0.08 \sim 0.12 \mu\text{m}$  である付記 1 から 2 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

(付記 4) 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、該パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、前記最内層の消光係数  $k$  が  $0.3$  未満であり、前記内層の消光係数  $k$  が  $0.18$  以上であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

(付記 5) 内層の消光係数  $k$  が  $0.28 \sim 0.45$  である付記 4 に記載の半導体装置の製造方法。

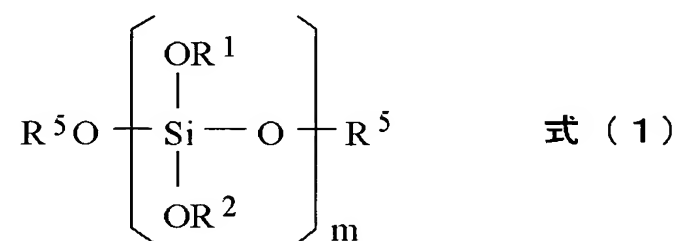
(付記 6) 内層の厚みが  $0.08 \sim 0.10 \mu\text{m}$  である付記 5 から 6 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

(付記 7) 内層の消光係数  $k$  が、波長  $190 \sim 250 \text{ nm}$  の入射光に対する値である付記 1 から 6 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

(付記 8) 波長  $190 \sim 250 \text{ nm}$  の入射光が、ArF レーザー光である付記 7 に記載の半導体装置の製造方法。

(付記 9) 内層が下記式 (1) で表されるポリシロキサン化合物で形成された付記 1 から 8 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

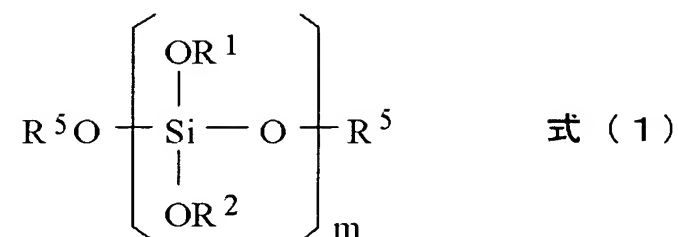
【化 9】



前記式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、水素原子又は光吸収性基を表し、一分子中、全部が該光吸収性基であってもよいし、一部が該光吸収性基であってもよい。 $\text{R}^5$  は、水素原子又は置換基を表す。 $m$  は、重合度を表す。

(付記 10) 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、前記パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、前記内層が下記式 (1) で表されるポリシロキサン化合物で形成されたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【化 10】



前記式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、水素原子又は光吸収性基を表し、一分子中、全部が該光吸収性基であってもよいし、一部が該光吸収性基であってもよい。 $\text{R}^5$  は、水素原子又は置換基を表す。 $m$  は、重合度を表す。

(付記 11) 光吸収性基が芳香族基から選択される付記 9 から 10 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

(付記 12) 表層が ArF エキシマーレーザー用レジストで形成された付記 1 から 11 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

(付記 13) 内層の光反射率が 2.0 % 以下である付記 1 から 12 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

(付記 14) 内層の厚みに対する光反射率変化 ( $\% / \mu\text{m}$ ) が 5.0 以下である付記 1 から 13 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

(付記 15) 最内層が、基板上に最内層形成用組成物を塗布し 300℃ 以上でベークして形成される付記 1、4 及び 10 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

(付記 16) 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、該パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、該最内層が、基板上に最内層形成用組成物を塗布し 300℃ 以上でベークして形成されることを特徴とする半導体装置の製造方法。

(付記 17) 最内層形成用組成物が添加剤を含有してなり、300℃ 以上でベークされると、該添加剤が最内層から実質的に除去される付記 15 から 16 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

(付記 18) 添加剤が、300℃ 未満で最内層から消失可能な化合物である付記 17 に記載の半導体装置の製造方法。



(付記 19) 添加剤が、界面活性剤から選択される少なくとも 1 種である付記 17 から 18 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

(付記 20) 内層が、最内層上に内層形成用組成物を塗布し 300℃未満でベークして形成される付記 17 から 19 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

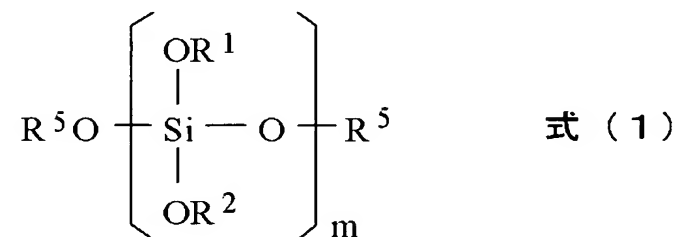
(付記 21) 最内層形成用組成物が熱硬化性樹脂を含有してなり、該熱硬化性樹脂がノボラック樹脂である付記 15 から 20 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

(付記 22) 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いたパターンの形成方法であって、該パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 以上であり、前記内層の消光係数  $k$  が 0.12 以上であることを特徴とするパターンの形成方法。

(付記 23) 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いたパターンの形成方法であって、該パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、前記最内層の消光係数  $k$  が 0.3 未満であり、前記内層の消光係数  $k$  が 0.18 以上であることを特徴とするパターンの形成方法。

(付記 24) 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いたパターンの形成方法であって、前記パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、前記内層が下記式 (1) で表されるポリシロキサン化合物で形成されたことを特徴とするパターンの形成方法。

【化 11】



前記式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、水素原子又は光吸収性基を表し、一分子中、全部が該光吸収性基であってもよいし、一部が該光吸収性基であってもよい。 $\text{R}^5$  は、水素原子又は置換基を表す。 $m$  は、重合度を表す。

(付記 2 5) 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、該パターン形成用積層膜が最内層、内層及び表層を有してなり、該最内層が、基板上に最内層形成用組成物を塗布し 3 0 0 ℃以上でバークして形成されることを特徴とするパターンの形成方法。

#### 【 0 0 8 4 】

##### 【発明の効果】

本発明によると、従来における問題を解決することができ、高アスペクト比の微細パターンを高精細かつ簡便に形成可能な半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

図 1 は、本発明のパターンの形成方法における工程を説明するための図である。

##### 【図 2】

図 2 は、内層と最内層との界面において、表層から入射された光の反射光が殆ど干渉されない状態を説明するための概念図である。

##### 【図 3】

図 3 は、内層の厚みと反射率との関係を示すグラフであって、反射率が 0 の場合には反射率が 0. 4 の場合に比し多重干渉が生ずることを示すグラフである。

##### 【図 4】

図 4 は、内層と最内層との界面において、表層から入射された光の反射光が干渉される状態を説明するための概念図である。

##### 【図 5】

図 5 は、最内層が光吸収性である場合における、内層の消光係数  $k$  と厚みとの関係を示す図である。

##### 【図 6】

図 6 は、最内層が光吸収性ではない場合における、内層の消光係数  $k$  と厚みとの関係を示す図である。

##### 【図 7】

図 7 は、最内層のエッチング処理が終了した後（トリレベル加工後）の基板の概略断面図である。

【図 8】

図 8 は、内層が低反射性である場合とそうでない場合とで線幅のバラツキを比較したデータのグラフである。

【図 9】

図 9 は、内層が低反射性である場合とそうでない場合とで内層の保存安定性を比較したデータのグラフである。

【図 1 0】

図 1 0 は、実験 3 におけるパターンの形成方法における工程を説明するための図である。

【図 1 1】

図 1 1 は、内層が低反射性である場合とそうでない場合とで線幅のバラツキを比較したデータのグラフである。

【図 1 2】

図 1 2 は、内層が低反射性である場合とそうでない場合とで内層の保存安定性を比較したデータのグラフである。

【図 1 3】

図 1 3 は、実験 1 0 における半導体装置の製造工程（その 1）を説明するための図である。

【図 1 4】

図 1 4 は、実験 1 0 における半導体装置の製造工程（その 2）を説明するための図である。

【図 1 5】

図 1 5 は、実験 1 0 における半導体装置の製造工程（その 3）を説明するための図である。

【図 1 6】

図 1 6 は、実験 1 0 における半導体装置の製造工程（その 4）を説明するための図である。

## 【符号の説明】

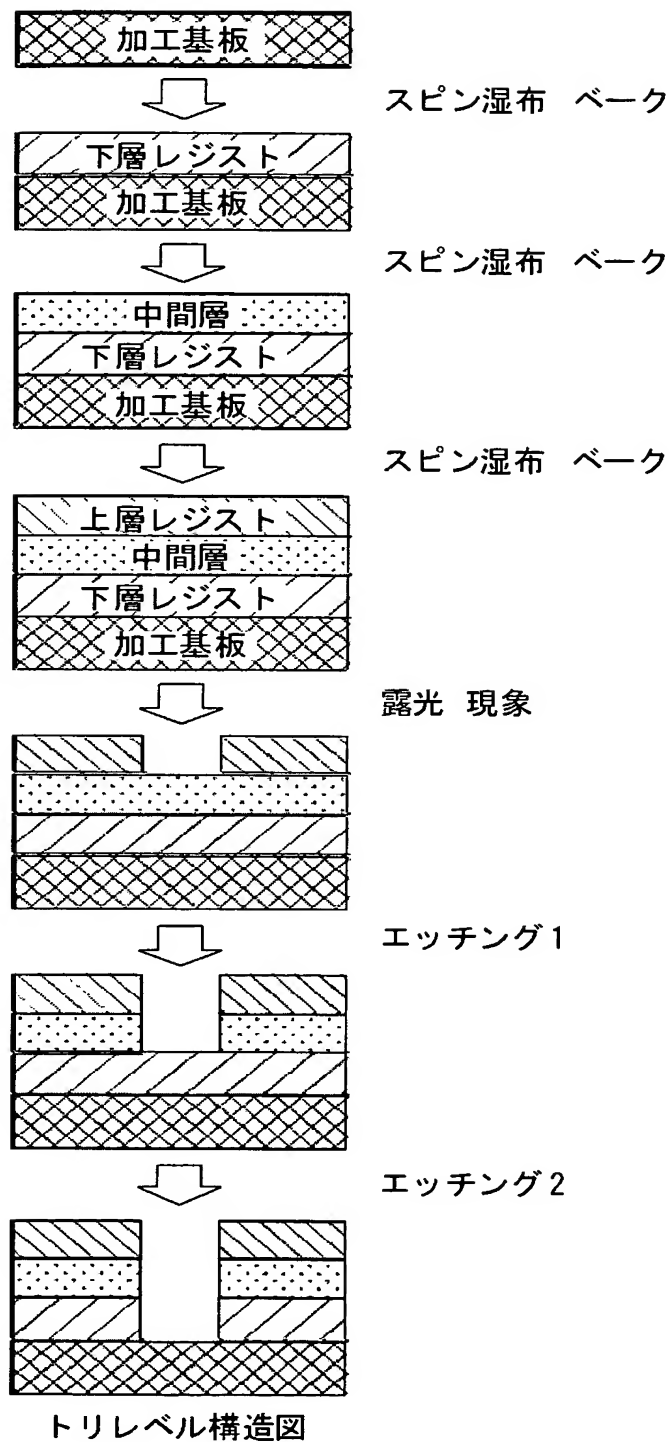
1	S i ウエハ (S i 基板)
2	絶縁膜
3	最内層
3 a	開口
3 b	最内層マスクパターン
4	内層
4 a	開口
4 b	内層マスクパターン
5	表層
5 a	開口
5 b	表層レジストマスク
6	三層膜
1 1	S i 基板
1 1 a	ソース領域
1 1 b	ドレイン領域
1 2	ゲート電極
1 3	絶縁膜
1 4	コンタクト配線
1 5	停止層
1 6	層間絶縁膜
1 6 a	ビアホール
1 6 b	開口
1 7	停止層
1 8	S i N マスク
1 8 a	開口
1 9	最内層
1 9 a	開口
1 9 b	最内層パターン

- 2 0        内層
- 2 0 b     内層マスクパターン
- 2 1        レジストマスク
- 2 1 a     開口

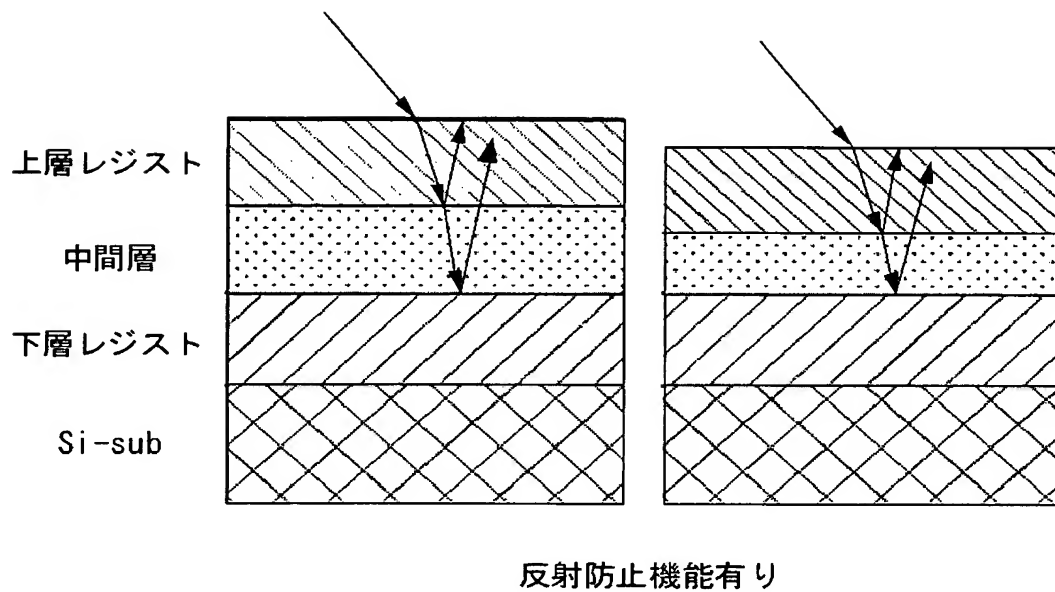
【書類名】

図面

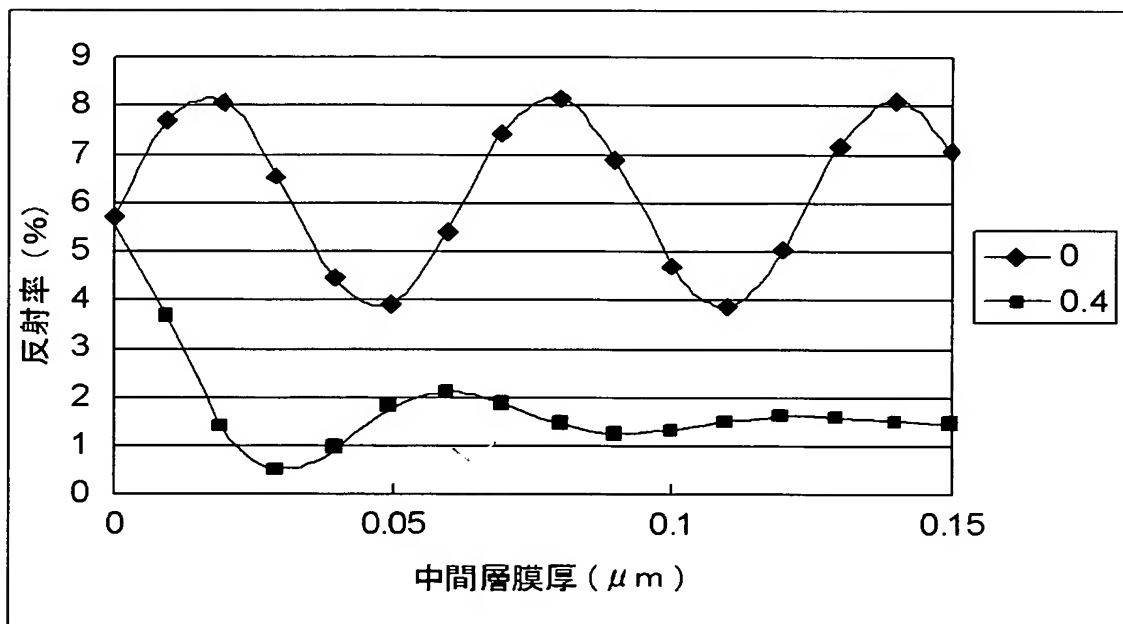
【図 1】



【図 2】

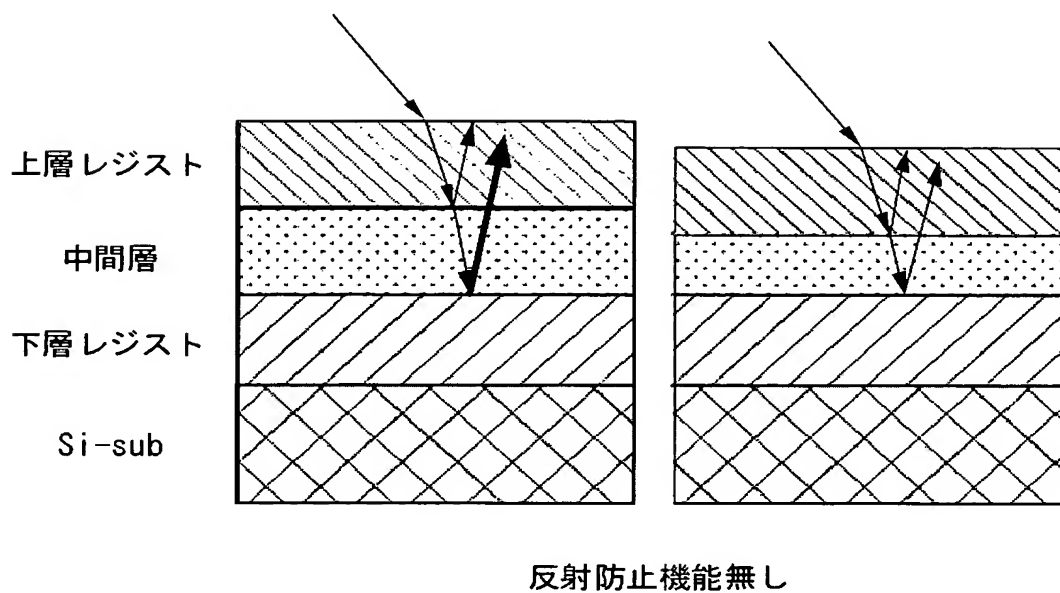


【図 3】

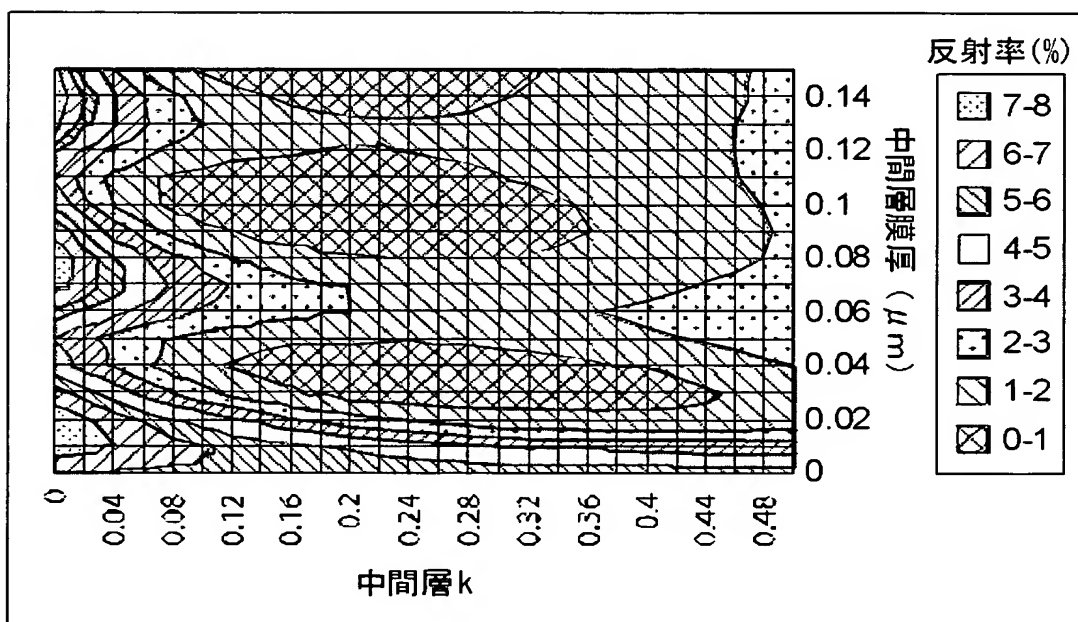


中間層に光吸収がある場合と無い場合の反射率比較 (k=0 or 0.4)

【図 4】



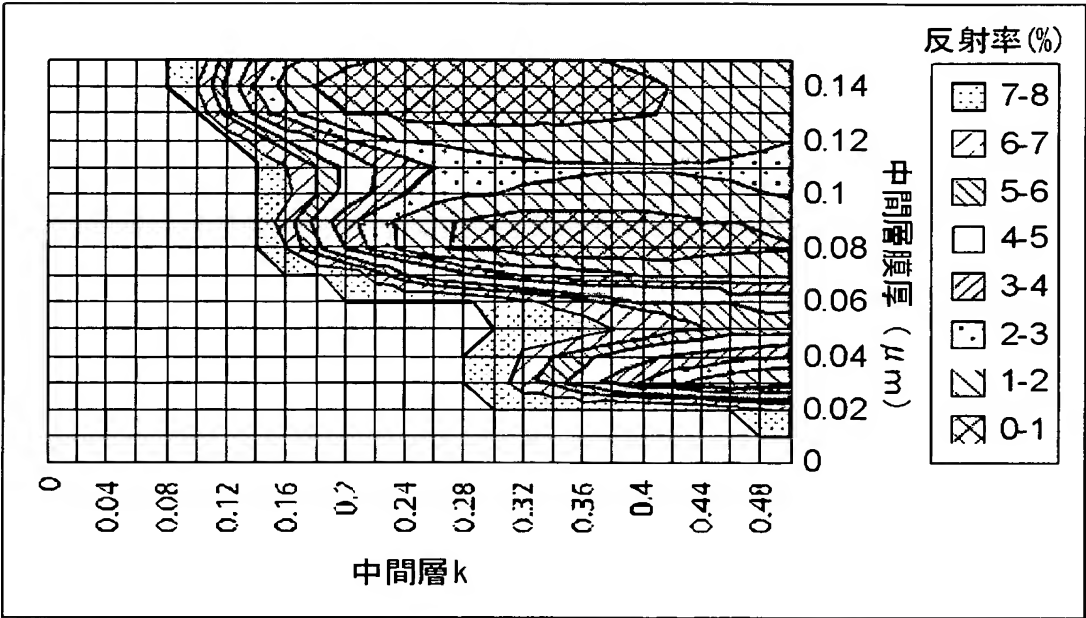
【図 5】



下層レジストに光吸収がある場合の反射シミュレーション結果

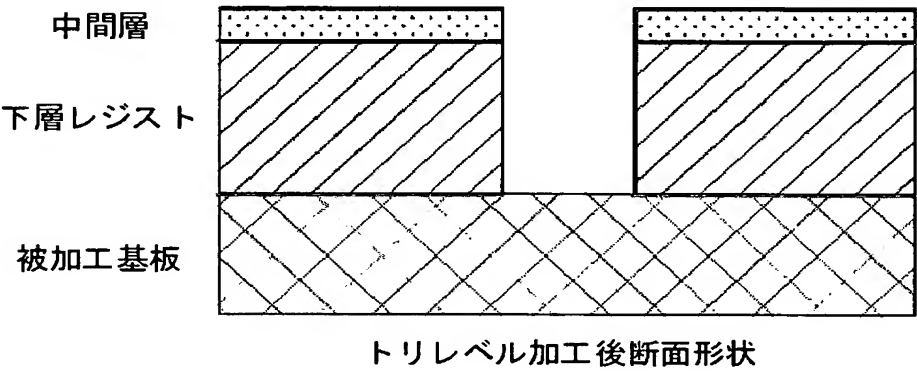


【図 6】

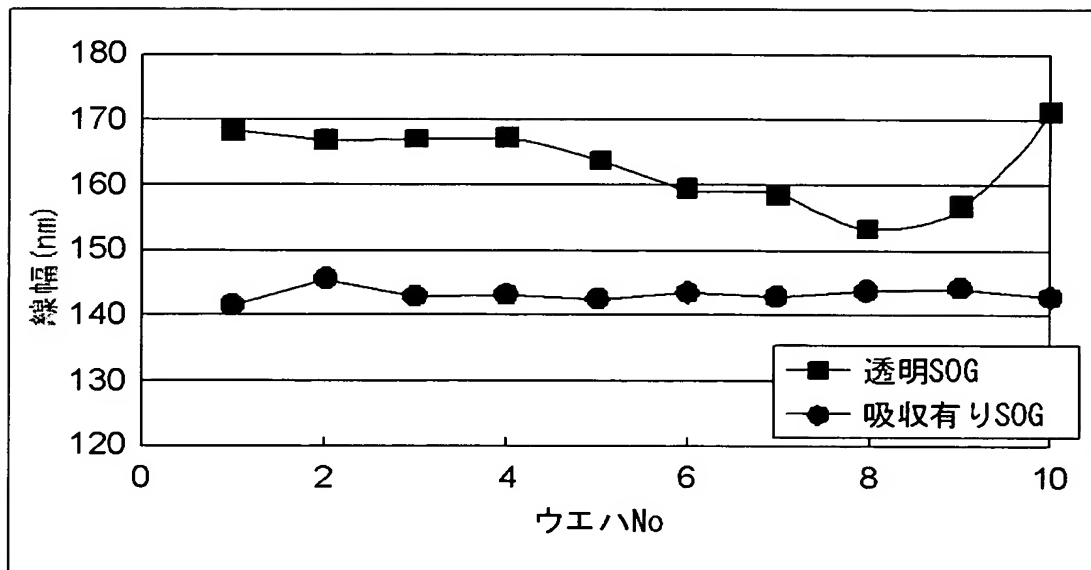


下層レジストに光吸収が無い場合の反射シミュレーション結果

【図 7】

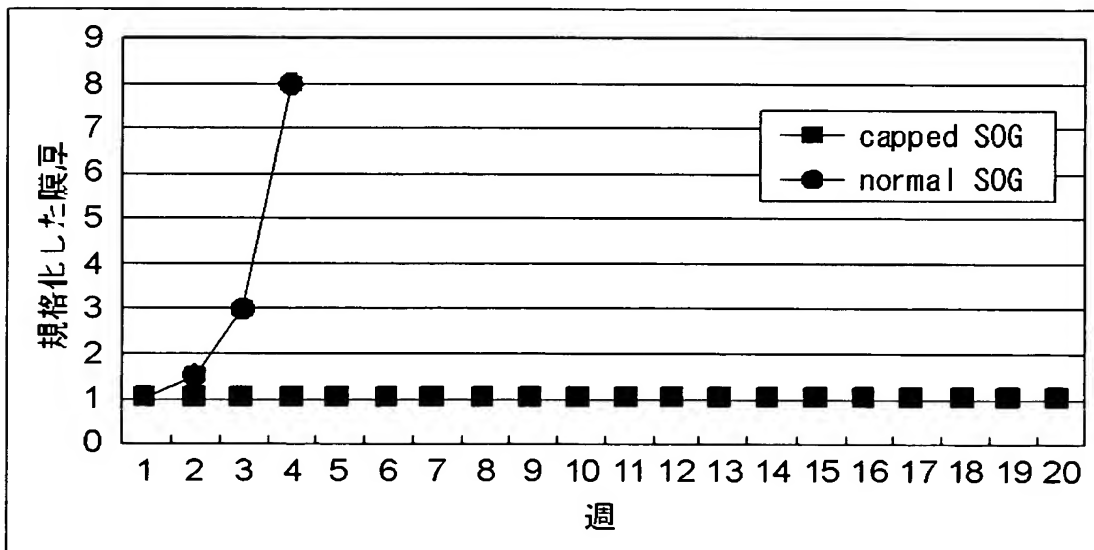


【図 8】



寸法ばらつき改善データ

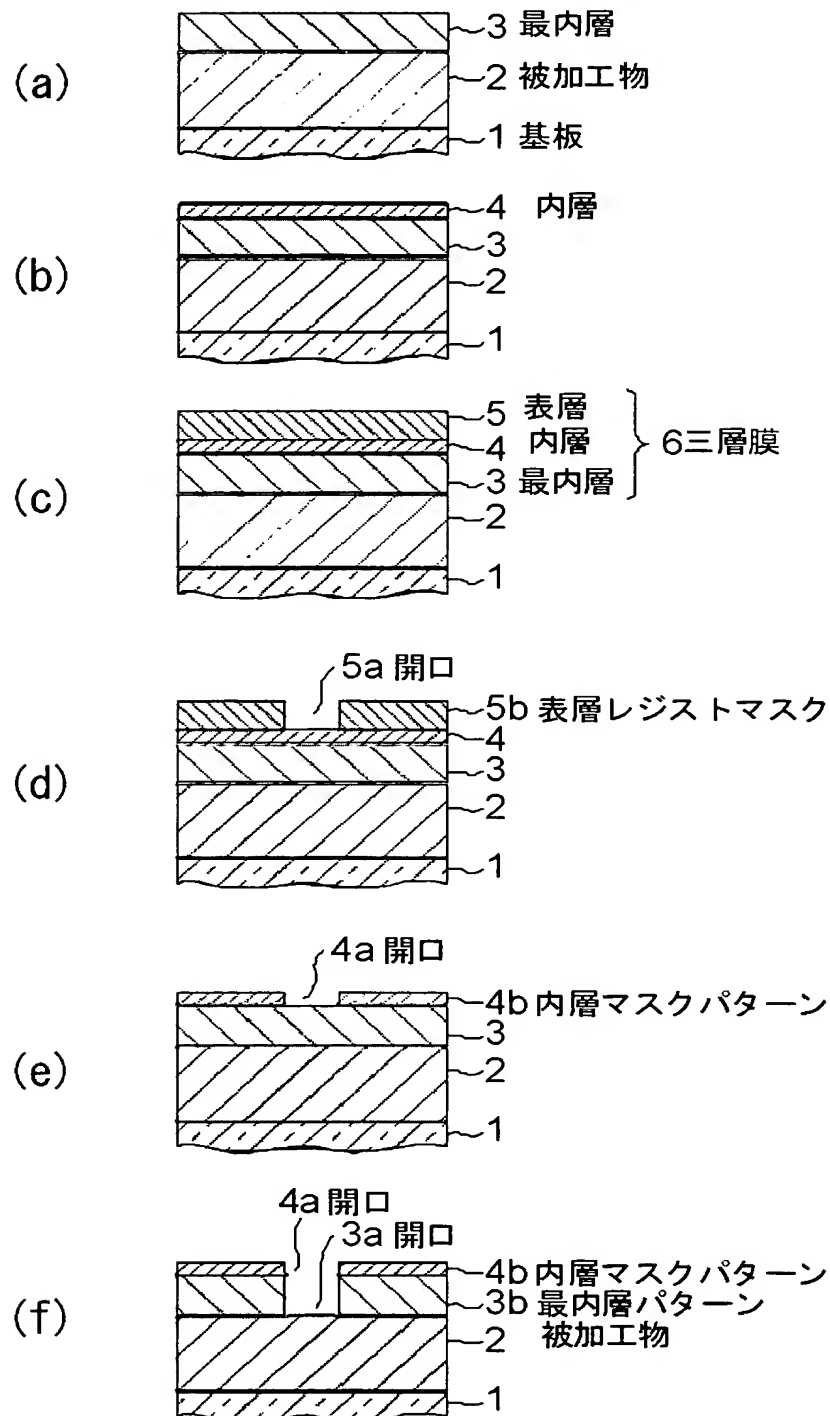
【図 9】



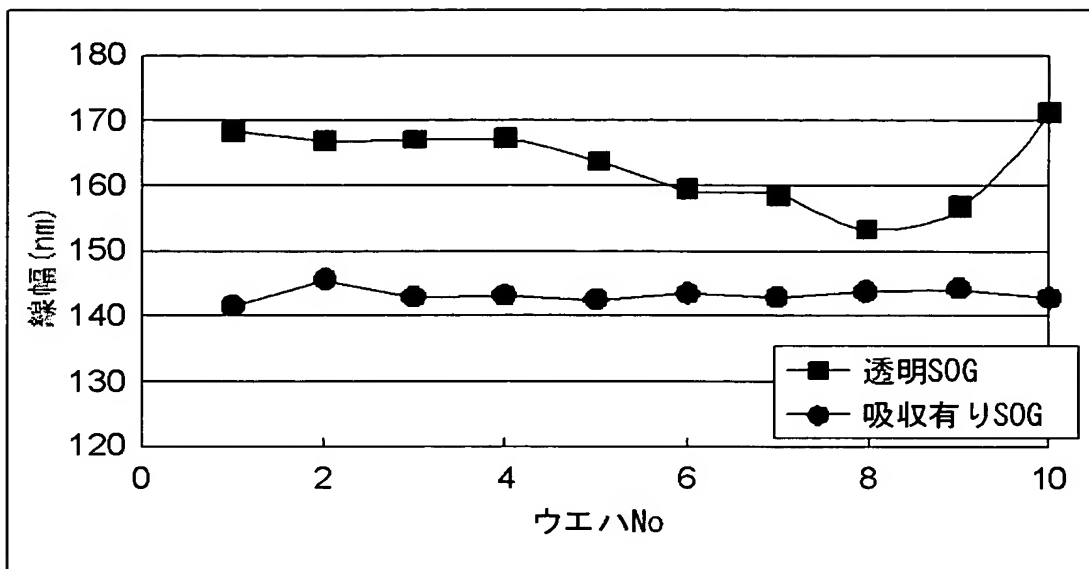
保存安定性の向上データ

【図 10】

パターン形成工程断面図

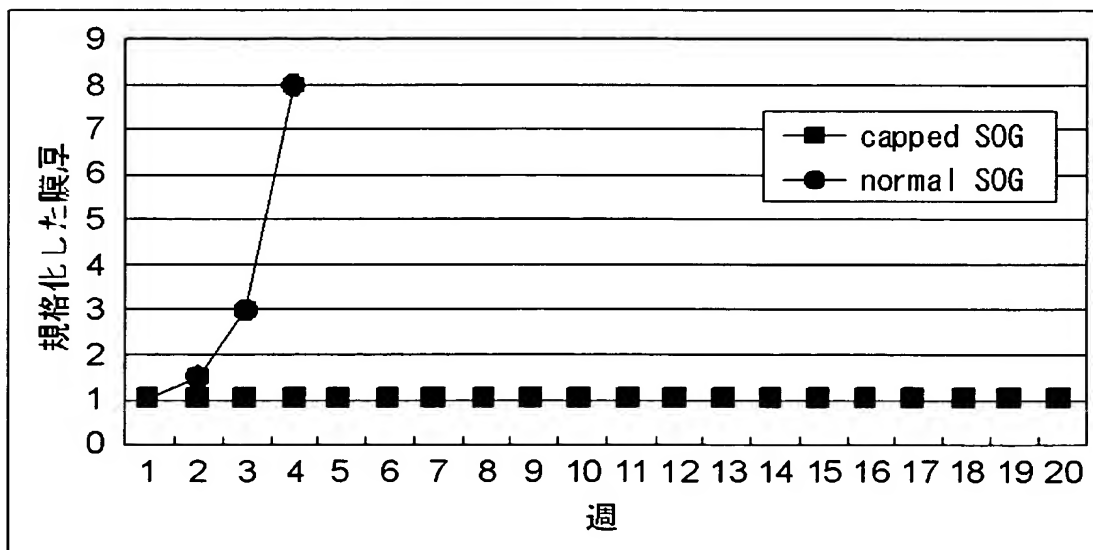


【図 1 1】



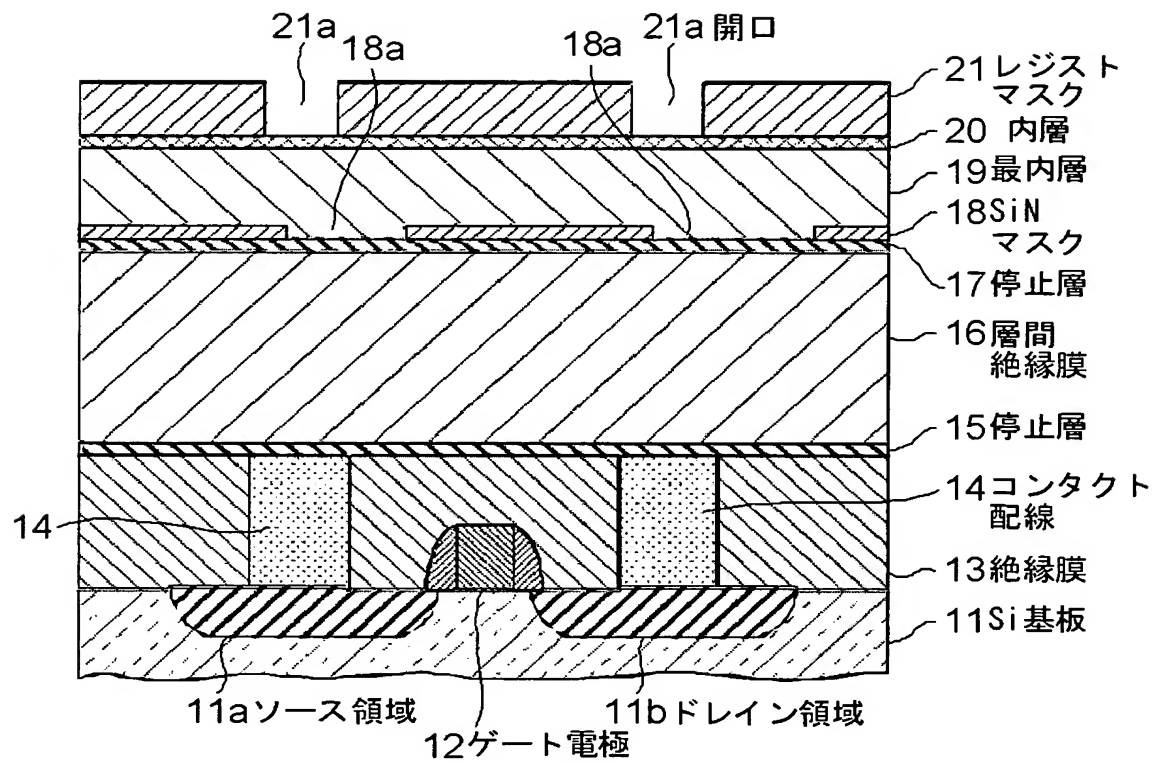
寸法ばらつき改善データ

【図 1 2】

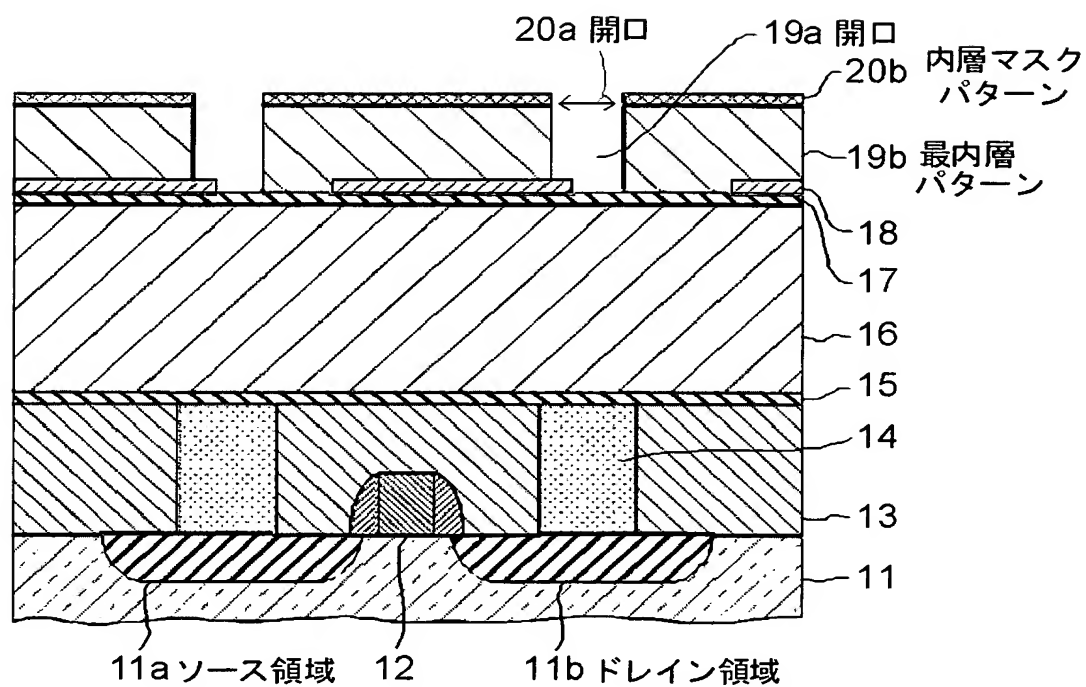


保存安定性の向上データ

【図 13】

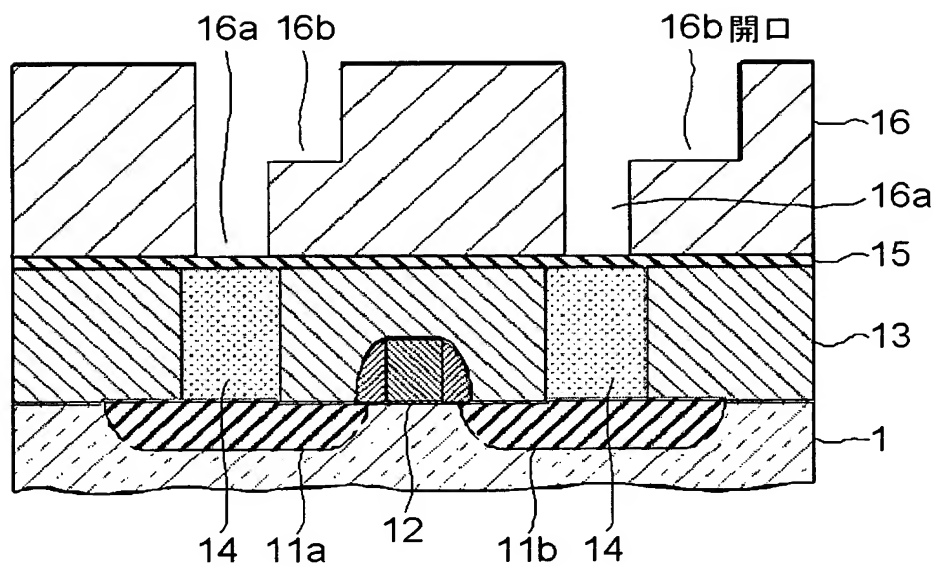


【図 14】





【図 16】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高アスペクト比の微細パターンを高精細かつ簡便に形成可能な半導体装置の製造方法及びパターンの形成方法を提供すること。

【解決手段】 基板上に形成したパターン形成用積層膜を用いた半導体装置の製造方法であって、パターン形成用積層膜が表層（上層）、内層（中間層）及び最内層（下層）を有し、（A）最内層の消光係数  $k$  が 0.3 以上で内層の消光係数  $k$  が 0.12 以上であること、（B）最内層の消光係数  $k$  が 0.3 未満で内層の消光係数  $k$  が 0.18 以上であること、のいずれかである半導体装置の製造方法である。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 5 7 3 9 7
受付番号	5 0 3 0 0 9 2 1 2 0 1
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 6 月 5 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000005223
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	富士通株式会社

## 【代理人】

申請人	
【識別番号】	100107515
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木 1 - 1 9 - 1 2 新代々木ビル 2 0 6 山の手合同国際特許事務所
【氏名又は名称】	廣田 浩一

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 5 7 3 9 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 2 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区上小田中 1 0 1 5 番地

氏 名

富士通株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 6 年 3 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

富士通株式会社